

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-044054

(43)Date of publication of application : 12.03.1984

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

G03G 5/04

(21)Application number : 57-153982

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1982

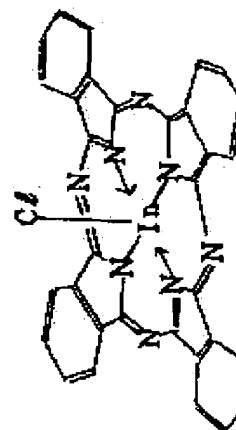
(72)Inventor : NISHIOKA YOICHI  
UMIBE KATSUAKI  
KATO MASAKAZU

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photoreceptor exhibiting high sensitivity to light in a long wavelength region, such as laser beams, and capable of low cost and mass production, by using a specified phthalocyanine mixture as a charge generating agent.

CONSTITUTION: A function separation type electrophotographic receptor is obtained by forming a charge generating layer made of an org. photoconductor of a mixture of phthalocyanine having a fundamental structure represented by formula I in which indium is used as a central metal and it combines with chlorine, and said phthalocyanine having part of the hydrogen atoms of its surrounding benzene rings substd. with chlorine atoms, on a conductive substrate, and further forming a charge transfer layer on this charge generating layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—44054

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 5/06  
5/04

識別記号  
1 0 3  
1 1 2

庁内整理番号  
7124—2H  
7124—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 電子写真用感光体

⑯ 特 願 昭57—153982

⑰ 出 願 昭57(1982)9月6日

⑱ 発 明 者 西岡洋一

東京都港区虎ノ門1丁目7番12  
号沖電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 海部勝晶

東京都港区虎ノ門1丁目7番12

号沖電気工業株式会社内

⑳ 発 明 者 加藤雅一

東京都港区虎ノ門1丁目7番12

号沖電気工業株式会社内

㉑ 出 願 人 沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12  
号

㉒ 代 理 人 弁理士 菊池弘

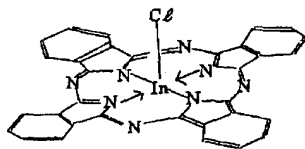
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に、有機光導電性物質による電荷発生層及びこの上に電荷増送層を形成した機能分離型電子写真用感光体において、前記有機光導電性物質が、  
一般式、



で表わされるインジウムを中心金属とし、該インジウムに塩素が結合したフタロシアニンである基本構造を持ち、この基本構造のフタロシアニン環の周囲のベンゼン環の水素の一部分が塩素で置換されたフタロシア

ニンの混合物であることを特徴とする電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用感光体に関するものであり、特に物理的特性に優れ、かつ800nm前後の長波長光に対し高感度を有する感光体を提供しようとするものである。

従来電子写真用感光体としては、例えば第1図の如くアルミニウム等の導電性基板11の上に50μm程度のセレン(Se)膜12を真空蒸着法により形成したものがある。しかしこの場合のアルミニウム蒸着は約1時間を要すること及びこのSe感光体は波長500nm付近までしか感度を有していない等の問題がある。また第2図に示すように、導電性基板21の上に50μm程度のSe膜22aを形成し、この上に更に数μmのセレン-テルル(Se-Te)合金層23を形成した感光体があるが、この感光体は上記Se-Te合金のTeの含有率が高い粗分光感度が長波長にまで伸びる反面、Teの添加量が増加するにつれて表面電荷

の保持特性が不良となり事実上感光体として使用できなくなる重大な問題がある。第6図には後記詳述する如く、アルミニウム基板上に50 $\mu$ m厚のSe層を形成し、この上に、Seが85mol%、Teが15mol%の3 $\mu$ mのSe-Te合金を形成した積層感光体の分光感度を例示したが、この場合、Teの添加量は、概ねこの程度の量に限られておいて、しかもこの感光体は700nm付近までしか感度を有していない(曲線C')。

更に別に第3図に示すように、アルミニウム基板31上に1 $\mu$ m厚度のクロロシアンブルーまたはスクワアリウム酸誘導体をコーティングして電荷発生層32を形成し、この上に絶縁抵抗の高いポリビニルカルバゾールまたはピラゾリン誘導体とポリカーボネート樹脂との混合物を10~20 $\mu$ mコーティングして電荷輸送層33を形成した所謂機能分離型の感光体もある。しかしかかる機能分離型感光体の分光感度特性は、上記電荷発生層の特性で決定されるが、現在この感光体は700nm以上の光に対して感度を有していないのが実

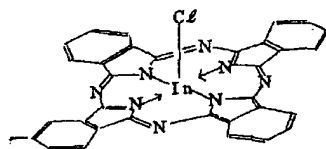
状である。

近年レーザー光を光源とし、電子写真用感光体を用いたレーザービームプリンタ等では、半導体レーザーを光源に用いることが種々試みられており、この場合光源の波長は800nm前後であることから800nm前後の長波長光に対し高感度な特性を有する感光体が強く要求されている。

ここに本発明者等は、上記の点に鑑み検討を重ねた結果中心金属がインジウムで該インジウムには塩素が結合しているフタロシアンと、フタロシアン環の周囲のベンゼン環の水素の一部が塩素で置換されているフタロシアンとの混合物を電荷発生体とした機能分離型感光体が、上述の波長800nm前後の光に対して、高感度を有し、しかも該感光体が安価に作成することが可能である等の知見を得、この発明に到達したのである。

即ちこの発明は、導電性支持体上に、有機光導電性物質による電荷発生層及びこの上に電荷輸送層を形成した機能分離型電子写真用感光体において、前記有機光導電性物質が、

一般式、



で表わされるインジウムを中心金属とし、該インジウムに塩素が結合したフタロシアンである基本構造を持ち、この基本構造のフタロシアンと、該基本構造のフタロシアン環の周囲のベンゼン環の水素の一部が塩素で置換されたフタロシアンとの混合物であることを特徴とする電子写真用感光体である。

以下本発明を具体的な実施例を示しつつ詳述する。

#### 実施例1

オルトフタロジニトリル(東京化成社製)12.8gと純度99.999%の塩化インジウム(フルウテ化学社製)5.5gを300 $^{\circ}$ Cのマントルヒータ

ー中のピーカー中でかくはん混合しながら反応させ、フタロニトリル法を用いてインジウムを中心金属とする上記一般式で示されるフタロシアンを合成した。かかる生成物は青黒色の塊状として得られるので、これを微粉砕し精製した。次に得られたフタロシアンの含有塩素量を熱焼フラスコ法を用いて分析した結果、その量はフタロシアン1分子あたり1.75個であり、このうち1個は中心金属のインジウムと結合しているのでフタロシアン環の周囲のベンゼン環の水素と置換している塩素は平均0.75個であった。即ち合成されたフタロシアンはこれらの混合物であることが明らかである。

次にこのフタロシアンを、真空蒸着装置中のアルミナるつばに10mg入れ、るつば温度500 $^{\circ}$ Cで抵抗加熱蒸着法によりガラス板上に0.02 $\mu$ mの薄膜を形成した。この薄膜の600~900nmの光に対する光吸収スペクトルを自記分光光度計を用いて測定した結果を第4図の曲線(A)で示した。何図の如くこの薄膜の吸収スペクトルは670nm

に肩ピーク、750 nmに最大ピークを示した。

上記薄膜試料を、テトラヒドロフラン蒸気中に20時間曝露し同様に光吸収スペクトルを調べたところ、同曲線Bのように前記吸収ピークが長波長域即ち最大ピークが810 nmにシフトした。

次に、具体的に上記のようにして得られたフタロシアニンアルミンをアルミナるつぼ中に0.1 g入れ、るつぼ温度500°Cで抵抗加熱蒸着を約20分間行い第5図に示す構造の如く、アルミニウム基板51上に、電荷発生層52(0.2 μm)を形成した。これをテトラヒドロフラン蒸気中に20時間曝露した後、テトラヒドロフランに溶解したポリビニルカルバゾール樹脂(東京化成社製、特級)をコーティングし、テトラヒドロフランを充分乾燥させ電荷輸送層53(6 μm厚さ)を形成し、感光体を得た。

得られた感光体の電子写真的特性である分光感度を測定した結果を第6図中に曲線Cで示した。

同図から明らかなように、この感光体は900 nmにおいても1 cm<sup>2</sup>/μJ以上の非常に高い感度

### 特開昭59-44054(3)

が認められ、800~850 nmにおいては2.0 cm<sup>2</sup>/μJの高感度を示した。かかる特性を有する感光体は半導体レーザーを光源としたレーザービームプリンター等の装置に用いる場合極めて有利である。

#### 実施例2

アルミニウム基板上に実施例1により得たフタロシアニンを真空蒸着法により薄膜0.2 μmを形成した。得られたものをテトラヒドロフラン溶液に蒸気処理を行わずにポリビニルカルバゾールのテトラヒドロフラン溶液をコーティングし乾燥厚さ6 μmの電荷輸送層を形成し感光体を作成した。

得られた感光体の分光感度を測定した結果を第6図に曲線Dで示したが、同図によれば850 nmまでは実施例1の感光体に比し更に全体として高感度を示し、特に本例の場合750~850 nmで2.5 cm<sup>2</sup>/μJ、900 nmで1.5 cm<sup>2</sup>/μJと高感度であり、このことは特に800 nm前後の光線を用いる上記レーザービームプリンター用感光体として非常に優れていることが明らかである。尚この

実施例2による感光体は溶液蒸気処理を行わないことから、製作工程が簡略化できる利点がある。

#### 実施例3

実施例2と同様に電荷発生層として前記のフタロシアニンをアルミニウム基板上に真空蒸着法で0.2 μm形成し、電荷輸送層としてビラゾリン誘導体中1-フェニル-3-(4'-ジエチルアミノスナリル)-5-(4'-ジエチルアミノフェニル)-2-ビラゾリンとフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製)とを重量比で1:1をテトラヒドロフラン溶液に溶解したものをコーティング(膜厚8 μm)して形成した。なお、このビラゾリン誘導体はベンズアルデヒドとアセトンからペンタジエン-2-オンを作成し、これとフェニルヒドラジンを反応させる方法で合成したものをを用いた。

得られた感光体の分光感度の測定結果を第7図に示すが、同図のように概ね実施例2と同様の分光感度が得られ、電荷輸送層としてビラゾリン誘導体であつても高感度即ち750~850 nmで2 cm<sup>2</sup>/μJ、900 nmで1 cm<sup>2</sup>/μJである感光体

が得られることが明らかであつた。

即ちこの感光体も750~850 nm前後の光源を用いるレーザービームプリンター用感光体として非常に優れている。

以上説明したように本発明による感光体は、750~850 nm前後の長波長域にて高感度を示す特性を有し上述した特にレーザービームを用いた感光体として優れた効果を発揮し、又使用する電荷発生層は、ごく薄い膜で十分であり、真空装置を使用する時間が短時間で済み感光体の作成が容易で安価に製造が可能である等の効果を奏する。また本感光体は上述したレーザービームプリンタのみでなく、フラックスまたはLEDを光源としたプリンタ、更には、半導体レーザーを光源としたその他の光記録デバイスにも適時応用することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来の電子写真用感光体の一例の断面図、第2図は同他のSe-(Se-Te)積層型電子写真用感光体の断面図、第3図は同機能分離型の

電子写真用感光体の一例の断面図、第4図は本発明にて用いるフタロシアニンの一例の光吸収スペクトル図、第5図は本発明による感光体の一例の断面図、第6図は実施例1及び実施例2による感光体の分光感度曲線、第7図は実施例3による感光体の分光感度曲線である。

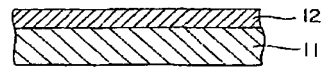
5 1 … アルミニウム基板、5 2 … 電荷発生層、  
5 3 … 電荷輸送層。

特許出願人 沖電気工業株式会社

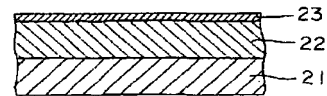
代理人 弁護士 菊池



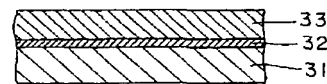
第 1 図



第 2 図



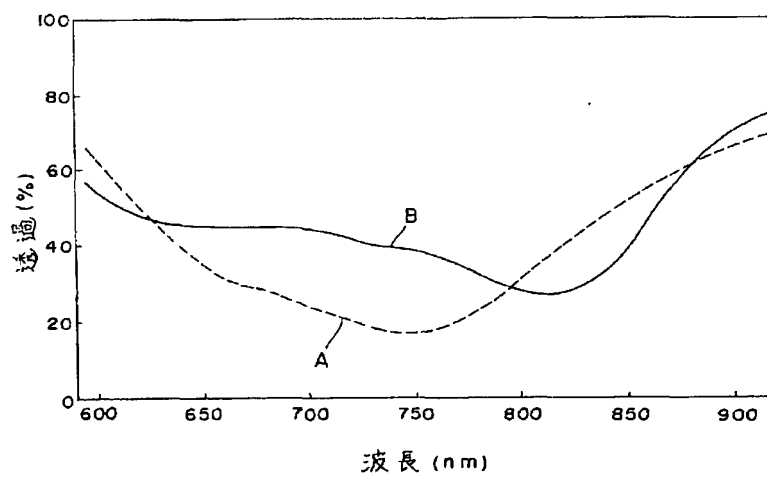
第 3 図



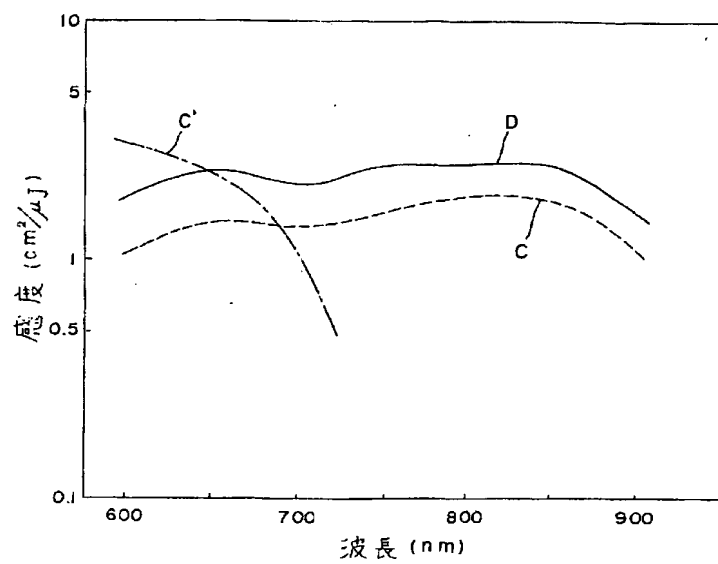
第 5 図



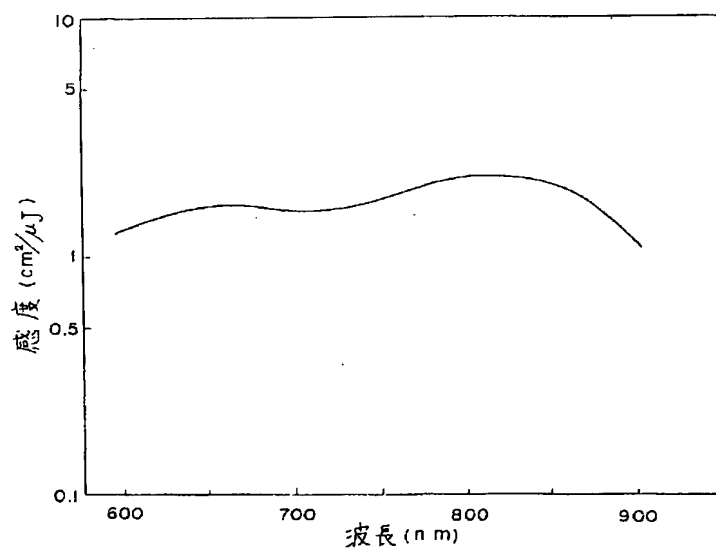
第 4 図



第 6 圖



第 7 圖



特開昭59- 44054 (6)

手 続 補 正 書

昭和 59 年 3 月 4 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年 特 許 願 第 1 5 3 9 8 2 号

2. 発明の名称

電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

(029) 沖電気工業株式会社

4. 代 理 人

〒105 東京都港区虎ノ門一丁目2番20号 第 105 号  
弁理士 菊 池 弘  
コード第6568号 電話 591-3065・501-2453

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 (自発的)

6. 補正の対象

発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別 紙 の 通 り

(1) 明細書 6 頁 3 ~ 4 行「フタロシアニンを合成した。」を「フタロシアニンである基本構造を持ち、この基本構造のフタロシアニンと該基本構造のフタロシアニン環の周囲のベンゼン環の水素の一部が塩素で置換されたフタロシアニンとの混合物を合成した。」と訂正する。

(2) 同 6 頁 1 2 ~ 1 3 行「フタロシアニンはこれらの……明らかである。」を「フタロシアニンは該基本構造のものと、上述したベンゼン環の水素の一部が塩素で置換されたものの混合物であることが明らかであつた。」と訂正する。

